

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-58053
(P2000-58053A)

(43)公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-223935

(22)出願日 平成10年8月7日(1998.8.7)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 武野 光弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 有元 真司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

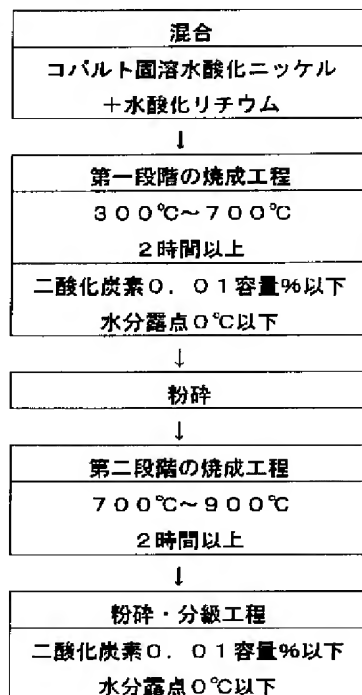
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法と非水電解液二次電池用正極活物質およびそれを用いた非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 合成時の空気雰囲気中に含まれる二酸化炭素ガスおよび水分量を低減することで、容量の大きい非水電解液二次電池用正極活物質を安価に提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.2$, $2.0 \leq y < 0.5$) で表されるコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物を得る非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法として、 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲で、二酸化炭素ガス及び水分を除去した空气中で2時間以上焼成する第一段階の焼成工程、ついで 100°C 以下で、粉砕する工程、および、前記の工程で得られた生成物を $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間以上焼成する第二段階の焼成工程を有し、また活物質を粉砕する工程を、二酸化炭素ガス 0.01 容量%以下、及び水分露点 0°C 以下の雰囲気下で行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水酸化ニッケルまたはコバルトを固溶した水酸化ニッケルとリチウム塩との混合物を原料として、一般式 $Li_xNi_{(1-y)}Co_yO_2$ ($0.95 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y < 0.5$) で表されるコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物を得る非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法であって、300～700℃の温度範囲で二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の空気雰囲気下で2時間以上焼成する第一段階の焼成工程、次いで100℃未満で、前記第一段階の焼成工程で得られた混合物を粉砕する工程、さらに700～900℃の温度範囲で2時間以上焼成する第二段階の焼成工程を有する非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】 前記第二段階の工程で合成された正極活物質を二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の空気雰囲気下で粉砕、分級する工程を有する請求項1記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の製造方法で合成された正極活物質であり、正イオンがリチウム、コバルト、あるいはニッケルのいずれかである炭酸化合物の合計含有量が2%未満であり、かつ水分の含有量が1500ppm未満である非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項4】 請求項1または2に記載の製造方法で合成された正極活物質と炭素系導電材をフッ素系化合物の結着材及びN-メチルピロリドン溶液と共に混練し、ペースト状にしてアルミニウム箔に塗布、乾燥したシートを非水電解液二次電池用正極板として用いた非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池、特にその正極活物質の製造方法の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の携帯化、ポータブル化が急速に進み、これらの電源としての小型、軽量でさらに高エネルギー密度を有する二次電池が望まれている。特に、非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は、高密度、高エネルギーを有する電池として注目されている。従来、リチウム二次電池の正極活物質としてコバルト酸リチウム ($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム ($LiNiO_2$)、マンガン酸リチウム ($LiMnO_2$) 等が知られており、コバルト酸リチウムを用いる二次電池は既に商品化されている。しかしながら、コバルト酸リチウムはコバルトの資源およびコストの問題を有しており、これに変わる正極活物質としてニッケル酸リチウムなどが注目され、コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物などの開発が進められている。このニッケル

ル酸リチウムはコバルト酸リチウムに比べて低コスト、高容量であるため、研究開発が盛んに行われている。

【0003】 従来、ニッケル酸リチウムはその合成方法によって、充放電特性が大きく異なり、大きな充放電容量を示すニッケル酸リチウムの合成は難しいとされていた。しかしながら、最近、合成条件の検討において、大きな充放電容量を示すニッケル酸リチウムの合成方法が報告されている。例えば、水酸化ニッケルと水酸化リチウムを原料にニッケル酸リチウムを合成する方法 (特開平5-290851号公報)、均一に焼成させるために一段目の焼成後、粉砕、混合し、さらに結晶化を促進させるために二段目の焼成を行う方法 (特開平9-251854号公報) 等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、いずれの合成方法においてもコバルト含有水酸化ニッケルと水酸化リチウムを原料として、空気中で反応させリチウム含有複合酸化物を得る方法であり、モル比で一般的にリチウムを過剰に用いている。また、コバルト含有水酸化ニッケルと水酸化リチウムを混合し、焼成する段階において、ニッケル及びコバルトの原子価を2価から3価へと酸化するために酸化剤、主には酸素ガスを大量に必要とし消費する。そこで、合成には空気中の酸素分圧を一定以上に保つ必要があるため、焼成炉に空気や酸素ガスを導入する必要がある。

【0005】 しかし、空気をそのまま利用する際には空气中に約0.03容量%の二酸化炭素ガスが含有されており、この二酸化炭素ガスが、リチウム含有複合酸化物を合成する原料である水酸化リチウムと容易に反応し、炭酸リチウムを生じる。

【0006】 この生成した炭酸リチウムとコバルト含有水酸化ニッケルは反応せず、合成が均一に行われなため、生成した活物質中に炭酸イオンが3%以上含まれ、ニッケルの平均酸化数が3価に至らないという問題があった。また、ニッケルの平均価数が低いこれら物質を正極活物質に用いてリチウムイオン二次電池を作成した場合、充放電容量が低くなるという問題点を有していた。このため、従来は酸素分圧を下げずに反応を行うため、純酸素を用いるという方法が取られている。

【0007】 しかしながら、反応雰囲気純酸素を用いると炭酸リチウムの生成は免れるが、純酸素を導入するに当たっては高価な液体酸素ボンベや膜分離酸素発生装置が必要となり、合成にコストがかかるという欠点を有していた。

【0008】 さらに、生成したコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物および原料の水酸化リチウムは吸湿性が高く、吸湿した条件では二酸化炭素ガスをより吸収しやすいため、活物質の劣化が起こるという欠点も有していた。

【0009】 また、活物質がカールフィッシャー法で測

定した水分の含有量が1500ppm以上である条件では、コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物が凝集しやすく、凝集により分級を行った際の収率が低下するという欠点を有していた。

【0010】本発明はこのような従来の課題を解決するものであり、安価で性能の良いコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の合成方法としては、少なくとも水酸化ニッケルまたはコバルトを固溶した水酸化ニッケルとリチウム塩との混合物を原料として、300～700℃の温度範囲で二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の空気雰囲気下で2時間以上焼成する第一段階の焼成工程、次いで100℃以下で粉砕する工程、さらに前記工程で得られた混合物を700～900℃の温度範囲で2時間以上焼成する第二段階の焼成工程を有するものである。さらに、第二段階の焼成後、二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の空気雰囲気下で活物質を粉砕、分級する工程を有するものである。

【0012】上記方法で合成することにより空気中の酸素を有効に利用することができ、より安価なコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物の提供、さらにはより安価な非水電解液二次電池の製造が行える。また、二酸化炭素ガス量を減らすことにより、不要な反応である水酸化リチウムと二酸化炭素ガスが反応することによる原料の変質、不活性化を防ぐことができ、より高容量を出せる非水電解液二次電池を製造することができる。

【0013】また、乾燥した雰囲気中で粉砕、分級工程をおこなうことにより正極活物質の吸湿を防ぎ、吸湿による正極活物質の劣化の防止、および収率の向上が実現できる。

【0014】本発明は、また上記の製造方法で合成された正極活物質と、炭素系導電材をフッ素系化合物の結着剤を含有したN-メチルピロリドン溶液と共に混練し、ペースト状にしてアルミニウム箔に塗行、乾燥したシートを正極板として用いることにより、高容量な非水電解液二次電池をより安価に提供することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法を図1に示すフローチャートを参照し説明する。本発明は、原料であるコバルト固溶水酸化ニッケルと水酸化リチウムを混合し、第一段階の焼成工程として300～700℃の温度範囲で二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の空気雰囲気下で2時間以上焼成し、次いで100℃以下で粉砕する工程を有し、さらに第二段階の焼成工程として700～900℃の温度範囲で2時間以上焼成する。

【0016】この正極活物質の合成において、第一段階

の焼成工程により、コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物の結晶の基本構造が生成する。第一段階において、焼成温度が300℃未満、あるいは焼成時間が2時間未満であると、コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物の合成反応が十分に進まないで、焼成温度は300℃以上、焼成時間は2時間以上としなければならない。また、第一段階において、焼成雰囲気中に二酸化炭素ガスが0.01容量%より多く含まれていると、原料である水酸化リチウムと二酸化炭素ガスとが反応して炭酸リチウムを生成し、この炭酸リチウムはこれ以上反応せず合成が均一に行えない。このため、焼成雰囲気中の二酸化炭素ガスは0.01容量%以下とする。

【0017】さらに、第二段階の焼成において、焼成温度が700℃未満、あるいは焼成時間が2時間未満であると、コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物の結晶の成長が不十分となる。このため、焼成温度は700℃以上、焼成時間は2時間以上としなければならない。

【0018】第一段階の焼成工程後粉砕することにより、第一段階の焼成により生成したコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物の偏析したリチウム塩を粉砕、分散できるので、第二段階の焼成工程でこれらのリチウム塩が十分に反応し、活物質重量当たりの利用率が増加する。また、コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物の偏析したリチウム塩を粉砕、分散することで、偏析したリチウム塩が700℃程度以上の高温で焼成した際、コバルト固溶リチウム複合酸化物と強固に焼結することを防ぐことができ、均一な正極活物質を得ることができる。また、合成完了時に粉砕した際、粒度分布のばらつきが小さくなり、分級効率が向上する。

【0019】さらに、本発明は第二段階の焼成工程で合成された正極活物質を、二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の雰囲気下で粉砕、分級する工程を有する。コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物は、吸湿により凝集が起こりやすく、分級の際、乾燥していることにより分級効率が向上する。

【0020】これらの本発明の方法により非水電解液二次電池用正極活物質を得れば、正イオンがリチウム、コバルトあるいはニッケルのいずれかである炭酸化合物の含有量が2%未満、かつ水分の含有量が1500ppm未満となり、電池を構成したときの放電容量の大きなものとなる。

【0021】以上の様に乾燥した条件でコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物を取り扱ったと、乾燥した均一の材料が得られる。一方、吸湿した条件でペーストの作成を行うと、結着剤の変質が起こり、ペースト塗工に支障をきたす。よって、雰囲気中の二酸化炭素ガスの濃度は0.01容量%以下、また湿度は水分露点0℃以下が望ましい。

【0022】本発明の雰囲気ガス中の二酸化炭素を除去するには、水酸化リチウム、水酸化バリウムおよび水酸

化ナトリウムを充填したカラムに雰囲気ガスを通過させる方法がある。

【0023】また、雰囲気ガス中の水分を除去するには、五酸化二リンを充填したカラムを通過させる方法、冷却、再加温式空気乾燥機を用いる方法などがある。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0025】(実施例1) 水酸化リチウムとコバルト固溶水酸化ニッケルを、リチウムとニッケルとコバルトの原子比が1.0:0.8:0.2になるように混合し、二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の空気雰囲気下で、昇温速度5℃/minで500℃まで昇温し、同温度で7時間焼成した(第一段階の焼成工程)。焼成後の生成物を100℃以下に冷却し、磨砕式粉砕機で粉砕した。

【0026】雰囲気ガス中の二酸化炭素ガスの除去方法としては、水酸化リチウム、水酸化バリウムおよび水酸化ナトリウムを充填したカラムを通過させることにより行った。また、水分除去は五酸化二リンを充填したカラムを通過させることにより行った。次に、粉砕した生成物を昇温速度5℃/minで800℃まで昇温し、同温度で15時間焼成した(第二段階の焼成工程)。焼成後の生成物を100℃以下に冷却し、二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点0℃以下の空気雰囲気下で、磨砕式粉砕機で粉砕した。同雰囲気下で、粉砕後、ふるい振とう機で分級した。この合成で得た化合物を活物質1とする。

【0027】次に、活物質1を用いて正極板を作成し、図2に示す構造の円筒型電池を組み立てた。この電池の構造を図2を用いて説明する。ステンレス鋼製の電池ケース6内に、正極板と負極板とをセパレータを介して渦巻状に巻回した極板群3が上下に絶縁板4, 5を配して収納されている。ケース6の開口部は、安全弁を有する組立封口板7及び絶縁パッキング8により封口されている。正極板、及び負極板は、以下のようにして作製した。

【0028】正極は活物質1のコバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物100重量部に対して、導電剤のアセチレンブラックを4重量部、および結着剤のポリフッ化ビニリデン4重量部を溶解したN-メチルピロリドン溶液を加え、混練してペースト状にした。このペーストをアルミニウム箔の両面に塗行し、乾燥後、圧延して、厚

さ0.144mm、幅37mm、長さ250mmの正極板とした。

【0029】一方、負極はメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの(以下メソフェーズ黒鉛と称す)を使用した。このメソフェーズ黒鉛100重量部にスチレン/ブタジエンゴム3重量部を結着剤として混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液を加えて混練し、ペースト状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗行し、乾燥後、圧延して、厚さ0.21mm、幅39mm、長さ280mmの負極板とした。

【0030】そして、正極板にはアルミニウム製の正極リード1、負極板にはニッケル製の負極リード2をそれぞれ取りつけ、厚さ0.025mm、幅45mm、長さ740mmのポリエチレン製のセパレーターを介して渦巻状に巻回し極板群3とし、直径14.0mm、高さ50mmの電池ケースに収納した。

【0031】電解液としてはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを20:80の体積比で混合した溶媒に1モル/Lの六フッ化リン酸リチウムを溶解したものを用いた。この電解液を注液後、封口し電池1とした。

【0032】第一段階の焼成雰囲気中の二酸化炭素量および水分量を表1に示す条件に変えた以外は上記活物質1の方法と同様にして活物質2~7を合成した。

【0033】第二段階後の粉砕分級工程の雰囲気中の二酸化炭素量および水分量を表1に示す条件に変えた以外は上記活物質1の方法と同様にして活物質8~11を合成した。

【0034】上記活物質1~11について、収率、炭酸痕含有量、水分含有量を測定し、表1に示した。

【0035】さらに、活物質1に代えて活物質2~11を用いた以外は電池1と同様の方法にて円筒電池を作成し、それぞれ電池2~11とした。

【0036】以上、各電池1~11について以下の条件で充放電試験を行った。充電は4.2Vで2時間の定電圧充電を行い、電池電圧が4.2Vに達するまでは420mAの定電流充電となるように設定した。放電は610mAの定電流放電で行い、充電終止電圧を3.0Vとし、充放電の環境は20℃とした。5回充放電を繰り返した後の電池の放電容量を表1に示す。

【0037】

【表1】

活物質 No.	第一段階の焼成工程		粉碎・分級工程		化合物の 収率 (%)	化合物中の 炭酸塩量 (%)	化合物中の 水分量 (%)	電池の 放電容量 (mAh)
	二酸化炭素 (容量%)	水分露点 (°C)	二酸化炭素 (容量%)	水分露点 (°C)				
1	0.005	-5	0.005	-5	96	1.32	643	597
2	0.010	-5	0.005	-5	99	1.45	634	595
3	0.015	-5	0.005	-5	98	2.86	623	550
4	0.030	-5	0.005	-5	99	3.33	647	520
5	0.005	0	0.005	-5	97	1.90	657	567
6	0.005	+20	0.005	-5	99	1.15	654	643
7	0.030	+20	0.005	-5	99	4.23	648	498
8	0.005	-5	0.030	-5	98	2.43	643	566
9	0.005	-5	0.100	-5	98	3.21	634	540
10	0.005	-5	0.005	0	89	1.55	2034	480
11	0.005	-5	0.005	+10	85	3.53	2563	459

【0038】電池1と電池2～7の比較により、第一段の焼成雰囲気での二酸化炭素ガス及び水分濃度を下げれば下げるほど充放電容量が増えることがわかる。ただし、二酸化炭素ガスが0.01容量%以下であると電池の放電容量の差は小さく、二酸化炭素ガスは0.01容量%以下であると良い。また、第一段階での焼成雰囲気の水分量を変化させても分級効率にはあまり影響を与えないことがわかった。

【0039】一方、電池1と電池8～11の比較により、粉碎、分級工程においては処理雰囲気の水分量が分級効率に大きな影響を与えることがわかった。これらは、空気中の水分を活物質が吸湿し、凝集したため分級効率落ちることが直接の原因であると考えられる。

【0040】さらに、電池1と電池8～11の比較により水分、二酸化炭素ガスが共存する条件では、充放電容量が著しく低下したことがわかる。これは水分の存在により二酸化炭素ガスの吸湿が促進されたことを示している。

【0041】以上のことから本発明は、正極活物質の合成において、その雰囲気より水分、二酸化炭素ガスを除去することにより、合成過程における不純物の生成を防ぐ効果があることから、充放電特性の優れた正極活物質を提供することができる。

【0042】なお、上記実施例においては、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ について説明したが、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.95 \leq x \leq 1.2$, $2.0 \leq y < 0.5$)で表される化合物についても同様の効果が得られる。

【0043】また、上記実施例においては、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の原料として水酸化リチウム、水酸化ニッケル、および水酸化コバルトを用いたが、酸化リチウム、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 で表される酸化コバルトなどのコバルト塩、及び Co を固溶した水酸化ニッケルを用いても同様の効果が得られる。

【0044】さらに、上記実施例においては、粉碎を研磨式粉碎器で行ったが、他の粉碎機、例えば、乳鉢、ボ

ールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、チューブミル、ペプシミル、コニカルミル、ロッドミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いても同様の効果が得られる。

【0045】また、上記実施例においては、分級をふるい振とう機で行ったが、他の分級機、例えば、音波ふるい機、円心ふるい機、慣性分級機、サイクロン、円心分級機を用いても同様の効果が得られた。

【0046】なお、上記実施例においては、円筒型の電池を用いて評価したが、角型など電池形状が異なっても、同様の効果が得られる。

【0047】さらに、上記実施例では、電解質の溶媒としてエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒を用いたが、ほかの非水溶媒、例えば、プロピレンカーボネート等の環状エーテル、ジメトキシエタン等の鎖状エーテル、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステル等の非水溶媒や、これらの多元系混合溶媒を用いても同様の効果が得られる。

【0048】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、コバルト固溶リチウム複合ニッケル酸化物の合成において合成及び、分級粉碎工程の空気雰囲気を二酸化炭素ガス0.01容量%以下、水分露点 0°C 以下にすることにより、充放電特性の優れた正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

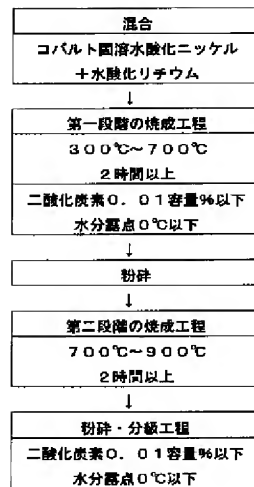
【図1】本発明の実施例における合成のフローチャート

【図2】本発明の実施例における円筒型電池の縦断面図

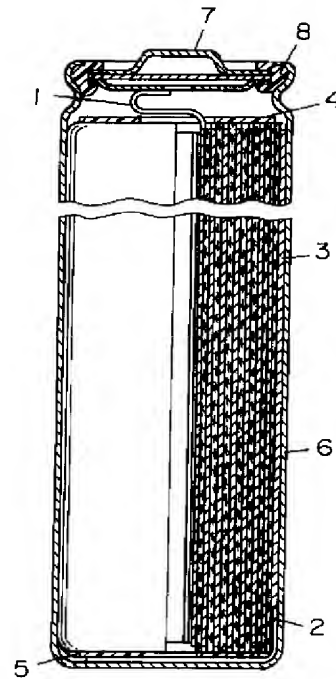
【符号の説明】

- 1 正極リード
- 2 負極リード
- 3 極板群
- 4, 5 絶縁板
- 6 電池ケース
- 7 封口板
- 8 絶縁パッキング

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 邦夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 橋本 彰
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB04 AB05 AB08 AC06
AE05 AE08
5H003 AA02 AA04 BA01 BA03 BA04
BB05 BC01 BD00 BD01 BD03
BD04
5H014 AA02 BB00 BB01 BB06 BB08
EE05 HH00 HH01 HH08
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AM03
AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ01
CJ02 CJ08 CJ22 CJ28 DJ16
EJ01 HJ00 HJ02 HJ14